

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/518,204

Requester's Name: JIRI SMETANA

Phone No. : 605-1173

Fax No. : _____

Office Location: CP3-6D14

Art Unit/Org. : 1746

Group Director: _____

Is this for Board of Patent Appeals? N

Date of Request: 3/26/02

Date Needed By: 4/5/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2002-2176

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. Patent Document No. _____
Language _____
Country Code _____
Publication Date _____
_____ (filled by STIC)
2. Article Author _____
Language CHINESE
Country _____
3. Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

- Delivery to nearest EIC/Office Date: 4-9-02 (STIC Only)
Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 3-26-02
PTO estimated words: 1640
Number of pages: 10
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: F. J.
Assigned: _____ Priority: 0
Returned: _____ Sent: 3-27-02
Returned: 4-9-02

BTA 酰基衍生物的合成及对 Cu 在 3%NaCl 水溶液中缓蚀性能的研究

吴永忻 刘鸣江 何国强 许淳淳¹

(香港理工大学 香港)

(¹ 北京化工大学 北京 100029)

摘 要 用苯并三氮唑(BTA)和酸性氯化物(酰氯类)合成 7 种 BTA 酰基衍生物. 采用间接失重方法比较 BTA 及其衍生物对 Cu 在 3%NaCl 水溶液中的缓蚀性能. 结果表明: 7 种 BTA 衍生物中, Glutaryl/BTA 的缓蚀性能远优于 BTA; C5/BTA 的缓蚀性不及 BTA; 其余 5 种的缓蚀性能均略优于 BTA. 用传统的失重方法测试金属缓蚀性能需要最少几十天才能完成. 用阳极微分脉冲溶出伏安法(DPAS), 可以灵敏地测出 Cu 泡在 3%NaCl 里一天溶出痕量的铜离子浓度.

关键词 苯并三氮唑, 衍生物, Cu, NaCl 水溶液, 阳极微分脉冲溶出伏安法

学科分类号 TG174.42

苯并三氮唑(BTA)是 Cu 及其合金在中性水介质中的特效缓蚀剂, 广泛用于电力、电子、机械、化工等工业部门, 例如用在冷却水系统^[1], 印刷电路板上 Cu 的保护^[2], 也可浸涂于纸类作为气相缓蚀剂使用^[3]. BTA 苯环上的氢原子可被其他各种基团如烷基、烷氧基、氨基、羟基等取代而得到 BTA 的衍生物^[4]. 但是用酸性氯化物与 BTA 合成制备 BTA 酰基衍生物尚未见报导. 本文采用乙酰氯、丙酰氯、戊二酰氯等 7 种酸性氯化物, 分别与 BTA 合成制得 BTA 衍生物, 并用快速的阳极微分脉冲溶出伏安法研究它们对 Cu 的缓蚀作用, 代替传统的失重方法.

1 实验方法

1.1 BTA 酰基衍生物的合成

分别与 BTA 合成的 7 种酸性氯化物的名称、用量、活性等见表 1.

将 0.1 mol (11.91 g) BTA 放入 250 mL 的圆底烧瓶中, 溶于 100 mL 氯仿, 并加入 0.1 mol 吡啶 (9 mL), 轻轻晃动烧瓶至 BTA 全部溶解. 将酸性氯化物 (用量见表 1) 放入滴液漏斗中, 缓缓滴入烧瓶 (至少用 0.5 h 滴完), 使反应物充分混匀并加热, 加入沸石, 稳定沸腾 30 min 后, 进行分馏 (分馏时间见表 1). 氯仿被汽化分离, 其余呈固态, 用 150 mL 环己烷将 BTA 衍生物优先溶出, 用抽气过滤法将固液相分离 (固相为质子化的吡啶和沸石). 将液相冷却, 析出结晶物. 最后经过滤所得到的结晶为 BTA 衍生物. 进一步用乙醇提纯、结晶、过滤. 经真空干燥后的产物结构用核磁共振 (NMR) 确认. 合成产物及其特性见表 2.

收到初稿: 1997-01-16

PTO 2002-2176

S.T.I.C. Translations Branch

Table 1 Amount of reactants used, reactivity and reflux time

Acid chloride used	Amount of acid chloride used/mL	Reactivity*	Reflux time/h
Acetyl chloride (C2)	10	va	3
Propionyl chloride (C3)	10	a	3
Butyryl chloride (C4)	12	a	3
n-Valeroyl chloride (C5)	14	m	16
Pivaloyl chloride (T-C5)	15	m	16
p-Toluoyl chloride (TOL)	15	m	16
Glutaryl chloride (GLU)	10	va	3

* note: for reactivity, va=very active; a=active; m=medium

Table 2 Description of products

Assigned symbol	Yield/%	Expected/mol. wt	Appearance	m. p. / °C
C2/BTA	51	161.19	Needle shape, white crystal	47.4~48.7
C3/BTA	34	175.21	Fine, pale yellow crystal	70.7~72.0
C4/BTA	78	189.23	Slab, shape, white crystal	54.7~55.8
C5/BTA	38	203.26	Needle shape, white crystal	34.9~37.1
T-C5/BTA	69	203.26	Viscous liquid	/
Tol/BTA	49	237.28	Needle shape, white crystal	125.9~127.1
Glu/BTA	18	334.37	Amorphous, white powder	201.0~203.1

1.2 试验溶液及试件

缓蚀剂溶液配制用 BTA 及上列 7 种 BTA 衍生物各取 0.007 mol, 先用乙醇溶解, 再加入 500 mL 去离子水, 并加入 0.65 g (约 0.006 mol) 对硝基苯磺酸钠. 加对硝基苯磺酸钠的目的是使表层的铜氧化成铜离子, 利于 BTA 和 BTA 衍生物与之络合或整合, 加强覆盖能力及实验重现性. 腐蚀溶液用 NaCl 和去离子水配制成 3% NaCl 水溶液. 抛光溶液用硫酸 100 mL, 磷酸 540 mL, 冰醋酸 300 mL, 加水 60 mL 制成 1 L.

1.3 试件

试件为直径 9 cm 的圆形薄铜片. 每组 7 片, 每片中心有直径 0.7 cm 的小孔便于固定. 试件经下列步骤进行处理: 在 60 °C 的洗涤剂中浸洗 5 min → 冷水漂洗 → 在室温 10% H₂SO₄ 中浸 1 min → 室温化学抛光 1~5 min → 冷水漂洗 → 在室温 10% H₂SO₄ 浸 1 min → 冷水漂洗 → 去离子水漂洗 → 在室温缓蚀剂溶液中浸 2 min → 用去离子水漂洗 → 浸在二次去离子水中备用.

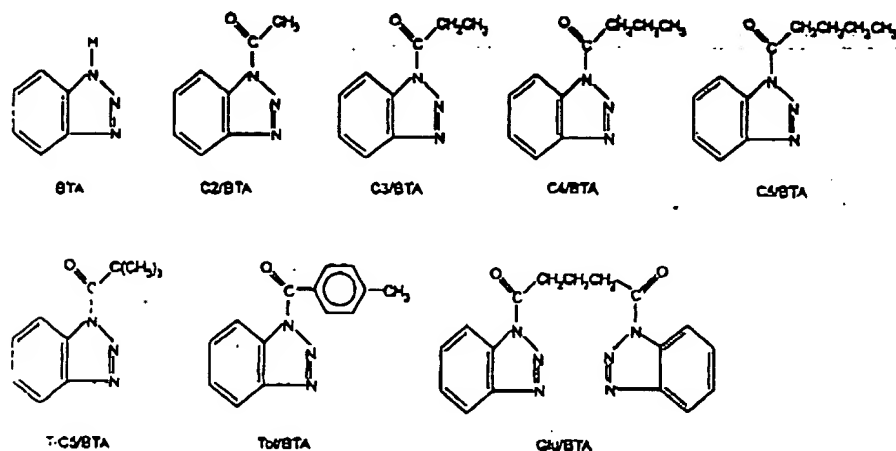
1.3 缓蚀率测定

将浸过 8 种缓蚀剂溶液的 8 组试件, 分别放入装有 2 L 3% NaCl 溶液的腐蚀电池中, 连续通纯氮, 除去溶液中的氧. 试片安装在塑料轴, 在溶液里以 30 rpm 转动. 浸蚀 23 h 后, 取样, 用阳极微分脉冲溶出伏安法^[5]测定溶液中痕量 Cu 的析出量(失量), 由腐蚀速度可计算缓蚀率.

2 结果与讨论

2.1 BTA 基衍生物的分子结构

由 NMR 测试所确定的 BTA 和 7 种 BTA 衍生物的分子结构如下:



2.2 缓蚀效果的比较

用阳极微分脉冲溶出伏安法测 BTA 和 BTA 衍生物的缓蚀效果见表 3。

本实验中,虽然所用的试样面积较大(7 片),但由于缓蚀剂的作用,Cu 在 NaCl 溶液中的溶解量仍极小,采用阳极溶出伏安法可快速、准确地测出 Cu 的溶出量,因为本方法是通过电沉积将溶液中痕量的 Cu 离子富集到汞电极上,然后再使它溶出而获得较大的溶出电流,因此分析灵敏度比一

Table 3 Inhibition effectiveness of
BTA and BTA derivatives

Inhibitor	Rate of corrosion /ng · h ⁻¹ · cm ⁻²	Relative rate of inhibition/%
None	467.6	0
BTA	175.6	62.0
C2/BTA	172.9	63.1
C3/BTA	120.4	74.3
C4/BTA	133.0	71.6
C5/BTA	268.9	42.5
T-C5/BTA	119.9	74.4
Tol/BTA	110.2	76.4
Glu/BTA	46.5	90.1

般极谱法还高 4~5 个数量级,甚至 6 个数量级。可测定到 10⁻⁹甚至 10⁻¹²级。同时,这种方法测定重现性非常高,而且不会被溶液中的钠原子所干扰,选择性较强。这种方法测定速度很快,所用仪器简单,容易操作。因此,阳极溶出伏安法对于评选缓蚀剂是一种快速、准确、方便可行的方法。

实验结果表明,在 3%NaCl 水溶液中,GLU/BTA 对 Cu 的缓蚀率最高,明显优于 BTA。这是由于两者分子结构不同所致。当用 BTA 作 Cu 的缓蚀剂时,氮原子上的孤对电子与铜离子以配位键络合,并形成聚合物吸附在 Cu 的表面上,成为保护膜^[4]。虽然 BTA 的苯环有憎水的效应,但它与铜离子形成的聚合物并不是有规律地、致密地排列在铜的表面上,表面膜上有空隙,而且介质中有大量氯离子,它的离子半径小,腐蚀性强,对膜的穿透力强。因而 BTA 在 3%NaCl 水溶液中的缓蚀率仅为 62%。从保护膜的结构上设想,如果 BTA 分子上增多有憎水性的衍生基团,与铜离子螯合而不是络合,或者 BTA 衍生物-铜聚合物之间的空隙减少,都会加强膜的保护能力。本研究所合成的 BTA 酰基衍生物 GLU/BTA 实现了这一设想。由分子结构图可见,GLU/BTA 分子含有两个 BTA 母体单元,因此,有两对孤对电子与

铜离子螯合,而且两个单元间有烷基链相连,所形成的保护膜更具有憎水性,同时,大大减少膜的孔隙,抵御氯离子的穿透,故在 3%NaCl 水溶液中的缓蚀率高达 90.1%。

从分子结构还可看出, C3/BTA、C4/BTA、T-C5/BTA 和 TOL/BTA 分子则由于增加了衍生烷基链而减少了络合物之间的空隙,故缓蚀率在 71~77%之间,比 BTA 有所提高。C2/BTA 衍生物横链不够长,所以缓蚀能力和 BTA 差不多。而 C5/BTA 的缓蚀率比 BTA 低,可能是由于其分子上的烷基链较长,空间阻碍作用较大,妨碍 C5/BTA 分子与铜离子的络合反应,导致保护膜的致密性下降,所以缓蚀率较差,仅为 42.5%。

3 结论

1 用 BTA 和酸性氯化物合成的 7 种 BTA 酰基衍生物中, GLU/BTA 对 Cu 在 3%NaCl 水溶液中的缓蚀性能远优于 BTA, C5/BTA 不如 BTA, 其余 5 种均略优于 BTA。

2 由于 GLU/BTA 分子与铜离子发生的作用是螯合, 所形成的保护膜的憎水性及抗物质渗透性比发生络合作用的 BTA 强, 故缓蚀性远优于 BTA。

3 阳极微分脉冲溶出伏安法是评选缓蚀剂的快速、准确、简便可行的方法。

参考文献

- 1 Thomas R R, Brusie V A, Rush B M. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 678
- 2 Bakszt M. Circuit World, 1985, 11(2): 14
- 3 Cotton J R, Scholes R S. British Corrosion J., 1967, 2:1
- 4 杨文治, 黄魁元, 王 清, 等. 缓蚀剂. 北京: 化学工业出版社, 1989, 10
- 5 邓家祺, 林义祥. 溶出伏安法在环境、医学、食品上的应用. 北京: 人民卫生出版社, 1986, 3

SYNTHESIS OF SOME CARBONYL DERIVATIVES OF BTA AND DETERMINATION OF THEIR INHIBITIVE PROPERTIES FOR COPPER IN 3%NaCl SOLUTION

Ng Wingyan, LAU Mingkong, HO Kwokkeung, KU Chunghun¹

(Hong Kong Polytechnic University)

(¹ Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT 7 types of carbonyl derivatives of benzotriazole (BTA) were synthesised by direct reacting BTA with their respective acid chlorides. Their inhibitive properties for copper in 3% NaCl solution were determined using the Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Method (DPAS). Results showed that among the 7 types of BTA derivatives synthesised, the inhibitive property of glutaryl/BTA for copper was superior to BTA; while C5/BTA was inferior to BTA; the remaining 5 types were slightly superior to BTA. The conventional weight-loss method requires over 6 months to complete. The DPAS method developed can be used to monitor the trace amount of copper during a day and can provide a convenient, rapid and reliable method to measure the corrosion rate of metals.

KEY WORDS benzotriazole, BTA, BTA derivatives, copper, 3% NaCl solution, differential pulse anodic stripping voltammetry